



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10204172 A**(43) Date of publication of application: **04 . 08 . 98**

(51) Int. Cl.

**C08G 65/32**  
**C08G 59/04**  
**C08G 77/14**  
**H01B 1/12**  
**// C08F290/14**  
**H01M 8/02**

(21) Application number: **09308562**(22) Date of filing: **11 . 11 . 97**(30) Priority: **22 . 11 . 96 JP 08312228**(71) Applicant: **DAISO CO LTD**

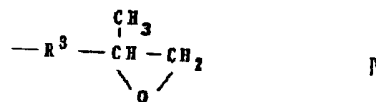
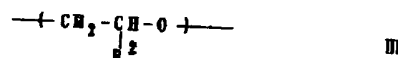
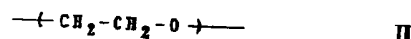
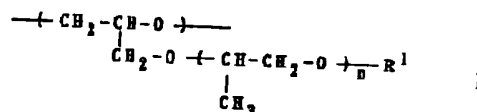
(72) Inventor: **MIURA KATSUTO**  
**YANAGIDA MASANORI**  
**HIGOBASHI HIROYOSHI**  
**ENDO TAKAHIRO**

(54) **CROSSLINKED SOLID POLYELECTROLYTE AND ITS USE** COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a multi-component polymer which, when mixed with an electrolyte salt compound, can give a solid electrolyte having excellent ionic conductivity and not suffering from plastic deformation and flow even at high temperatures by combining an oligopropylene-oxide-group-containing glycidyl ether and ethylene oxide with a crosslinkable oxirane compound.

**SOLUTION:** This polymer comprises 5-94mol% component of formula I ( $R^1$  is a 1-12C alkyl, a 2-8C alkenyl, a 3-8C cycloalkyl, a 6-14C aryl or a 7-12C aralkyl; and  $n$  is 1-12), 94-5mol% component of formula II and 0.001-15mol% crosslinking component being a component of formula III ( $R^2$  is an ethylenically unsaturated substituent, a reactive-silicon-group-containing substituent, a halogen-containing substituent or an epoxy-terminated substituent represented by formula IV ( $R^3$  is an organic residue composed of atoms selected among carbon, oxygen and hydrogen) and has a weight-average molecular weight of  $10^3$ - $10^7$ ).



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204172

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 65/32

C 0 8 G 65/32

59/04

59/04

77/14

77/14

H 0 1 B 1/12

H 0 1 B 1/12

Z

// C 0 8 F 290/14

C 0 8 F 290/14

審査請求 未請求 請求項の数41 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-308562

(22) 出願日 平成9年(1997)11月11日

(31) 優先権主張番号 特願平8-312228

(32) 優先日 平8(1996)11月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000108993

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(72) 発明者 三浦 克人

兵庫県三田市けやき台5丁目2番1号

(72) 発明者 柳田 政徳

兵庫県尼崎市大島2丁目35-1

(72) 発明者 肥後橋 弘喜

兵庫県尼崎市武庫の里2丁目7番1-104

(72) 発明者 遠藤 貴弘

兵庫県尼崎市武庫の里2丁目7番1-301

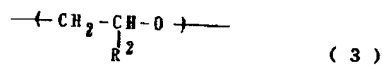
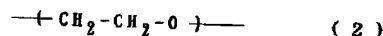
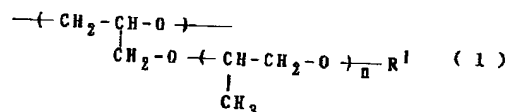
(54) 【発明の名称】 架橋高分子固体電解質及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 従来の固体電解質に比べてイオン伝導性に優れ、しかも、加工性、成形性、機械的強度や柔軟性にも優れるという特徴を有する高分子固体電解質を得る。

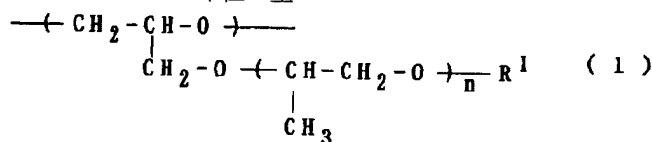
【解決手段】 主鎖構造が(1)式の構造単位5~94モル%、(2)式の構造単位94~5モル%、(3)式の構造単位0.001~15モル%とからなり重量平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ であるオリゴオキシプロピレン側鎖を有するポリエーテル共重合体の架橋体に、該架橋体に可溶性の電解質塩化合物を配合した架橋高分子固体電解質。(3)式の構造単位にはエチレン性不飽和基を含有する置換基、反応性ケイ素基を含有する置換基、末端にエポキシ基を含有する置換基が含まれており、ここで架橋が行なわれる。

【化1】

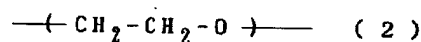


## 【特許請求の範囲】

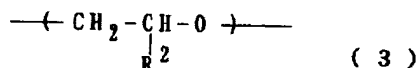
【請求項1】 繰り返し構造単位が(1)式の成分5～94モル%、(2)式の成分94～5モル%、及び架橋成分として(3)式の成分0.001～15モル%からなる多元共重合体であって、(1)式のR<sup>1</sup>は炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基および炭素数7～12のアラルキル基より選ばれた基であり、側鎖部分となるオキシプロピレン単位の重\*



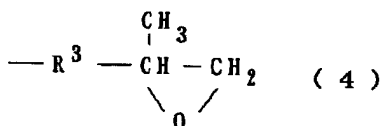
## 【化2】



## 【化3】



## 【化4】



【請求項2】 (1)式においてR<sup>1</sup>は炭素数1～6のアルキル基、2～6のアルケニル基から選ばれた基である請求項1に記載のポリエーテル多元共重合体。

【請求項3】 重量平均分子量が10<sup>4</sup>～5×10<sup>6</sup>の範囲内である請求項1又は2に記載のポリエーテル多元共重合体。

【請求項4】 (1)式の成分が5～80モル%、(2)式の成分が93～18モル%、(3)式の成分が0.01～10モル%からなる請求項1～3のいずれかに記載のポリエーテル多元共重合体。

【請求項5】 (3)式はその置換基R<sup>2</sup>がエチレン性不飽和基を含有する置換基である架橋成分であり、アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、α-テルピニルグリシジルエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アリルフエニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5-シクロオクテン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジ※50

\* 合度 n が1～12であり、(3)式の置換基R<sup>2</sup>はエチレン性不飽和基を含有する置換基又は反応性ケイ素基を含有する置換基又はハロゲン原子を含有する置換基又はR<sup>3</sup>が炭素、酸素、及び水素原子から選ばれた原子から成る有機残基である(4)式で表される末端にエポキシ基を含有する置換基であり、重量平均分子量が10<sup>3</sup>～10<sup>7</sup>の範囲内であるポリエーテル多元共重合体。

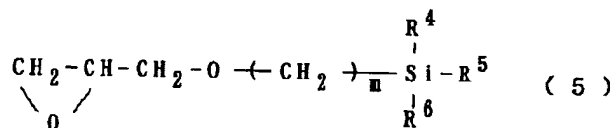
## 【化1】

※ル、クロトン酸グリシジル、グリシジル-4-ヘキセノエート、1～12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールグリシジルエーテルアクリレート、1～12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールグリシジルエーテルメタクリレート、1～12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールアリルグリシジルエーテルから選ばれた化合物から得られる架橋モノマー成分である請求項1～4のいずれかに記載のポリエーテル多元共重合体。

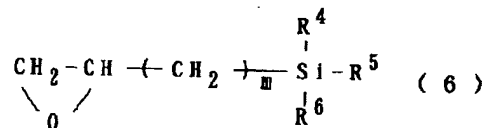
【請求項6】 (3)式はアリルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジル又はメタクリル酸グリシジルから得られる架橋成分である請求項5記載のポリエーテル多元共重合体。

【請求項7】 (3)式はその置換基R<sup>2</sup>が反応性ケイ素基含有の架橋成分であり、(5)、(6)及び(7)式から選ばれた化合物から得られる架橋成分である請求項1～4のいずれかに記載のポリエーテル多元共重合体。

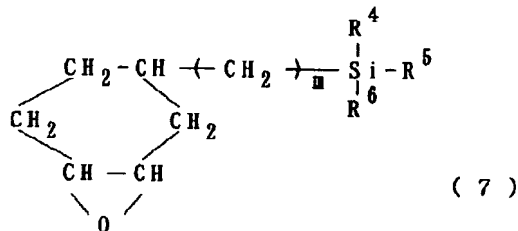
## 【化5】



## 【化6】

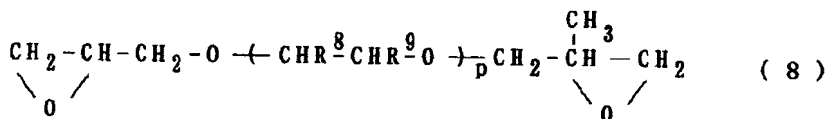


## 【化7】

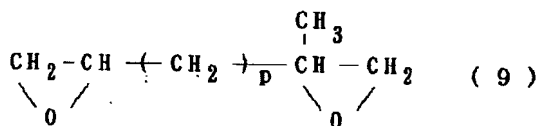


但し、(5)、(6)及び(7)式において $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ は各々同一であっても異なってもよいが、少なくとも一個がアルコキシ基であり、残りがアルキル基であり、 $m$ は1～6を表す。

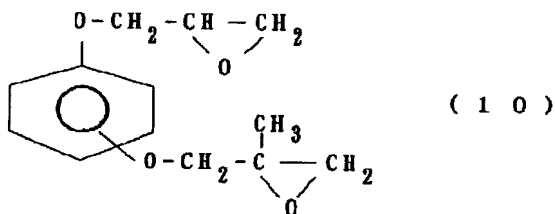
【請求項8】 (5)式で表される化合物が、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランから選ばれた化合物であ\*



【化9】



【化 1 0】



上記(8)式において $R^8$ 及び $R^9$ は水素原子又はメチル基であり、(8)及び(9)式の $p$ は0~12を表す。

【請求項 12】 (8) 式で表される化合物が、2, 3-エポキシプロピル-2', 3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、エチレングリコール-2, 3-エポキシプロピル-2', 3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、ジエチレングリコール-2, 3-エポキシプロピル-2', 3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルから選ばれた化合物である請求項 11 に記載のポリエーテル多元共重合体。

【請求項 13】 (9) 式で表される化合物が、2-メチル-1, 2, 3, 4-ジエポキシブタン、2-メチル-1, 2, 4, 5-ジエポキシペンタン、2-メチル-1, 2, 5, 6-ジエポキシヘキサンから選ばれた化合物である請求項 11 に記載のポリエーテル多元共重合体。

【請求項14】 (10)式で表される化合物がヒドロキノン-2, 3-エポキシプロピル-2', 3'-エポキシ-2'

\* る請求項7に記載のポリエーテル多元共重合体。

【請求項 9】 (6) 式で表される化合物が、4-(1,2-エポキシ)ブチルトリメトキシシラン、5-(1,2-エポキシ)ペンチルトリメトキシシランから選ばれた化合物である請求項 7 に記載のポリエーテル多元共重合体。

【請求項10】 (7)式で表される化合物が、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランである請求項7に記載のポリエーテル多元共重合体。

【請求項 11】 (3) 式はその置換基  $R^2$  が末端にエ  
10 ポキシ基を含有する置換基である架橋成分であり、

(8)～(10)式から選ばれた化合物から得られる架橋成分である請求項1～4のいずれかに記載のポリエーテル多元共重合体。

【化8】

メチルプロピルエーテル、カテコール-2, 3-エポキシプロピル-2', 3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルから選ばれた化合物である請求項 11 に記載のポリエーテル多元共重合体。

【請求項15】 (3)式はエピブロムヒドリン又はエピヨードヒドリンから得られる架橋成分である請求項1～4のいずれかに記載のポリエーテル多元共重合体。

【請求項 16】 請求項 1～15 のいずれかに記載のポリエーテル多元共重合体の架橋成分の反応性を利用してなる架橋体。

【請求項 17】 請求項 5 又は 6 に記載のポリエーテル多元共重合体のエチレン性不飽和基の反応性を利用してなる架橋体。

【請求項１８】 請求項７～１０のいずれかに記載のポリエーテル多元共重合体の反応性ケイ素基の反応性を利用してなる架橋体。

【請求項 19】 請求項 11～14 のいずれかに記載のポリエテル多元共重合体の側鎖エポキシ基の反応性を利用してなる架橋体。

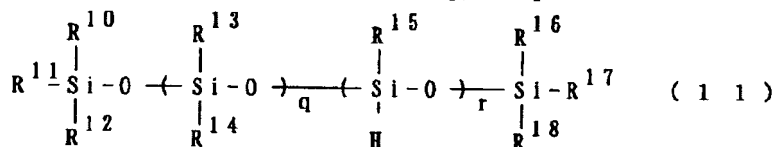
【請求項 20】 エチレン性不飽和基の反応性を利用した架橋が有機過酸化物及びアゾ化合物から選ばれたラジカル開始剤による架橋、又は紫外線及び電子線から選ばれた活性エネルギー線による架橋である請求項 17 に記載の架橋体。

【請求項 21】 エチレン性不飽和基の反応性を利用した架橋が少なくとも 2 個の水素化ケイ素を有する化合物とのヒドロシル化反応による架橋である請求項 17 に記載の架橋体。

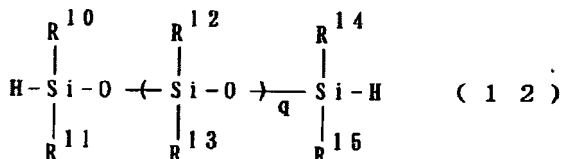
【請求項 22】 少なくとも 2 個の水素化ケイ素を有する化合物がポリシロキサン化合物またはポリシラン化合物

物である請求項 2 1 に記載の架橋体。

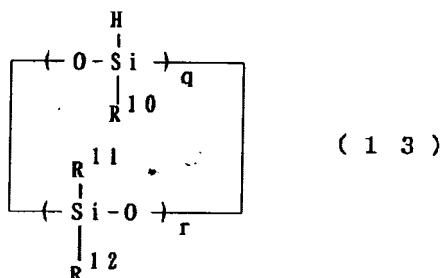
【請求項 2 3】 ポリシロキサン化合物が (1 1) 式もしくは (1 2) 式で表される線状ポリシロキサン化合物 \*



【化 1 2】



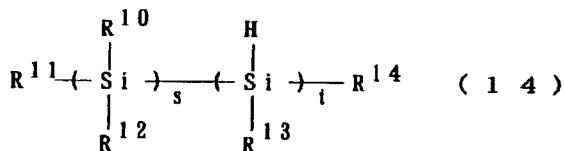
【化 1 3】



但し、(1 1) 式～(1 3) 式に於いて  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  および  $R^{18}$  は水素原子または炭素数 1～12 のアルキル基もしくはアルコキシ基を表し、 $q$  と  $r$  は整数を表す。(1 1) 及び (1 3) 式に於いて  $r \geq 2$ 、 $q \geq 0$ 、 $2 \leq q+r \leq 300$  を表す。(1 2) 式に於いて  $0 \leq q \leq 300$  を表す。

【請求項 2 4】 ポリシラン化合物が (1 4) 式で表される線状ポリシラン化合物である請求項 2 2 に記載の架橋体。但し、(1 4) 式に於いて  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  及び  $R^{14}$  は水素原子または炭素数 1～12 のアルキル基もしくはアルコキシ基を表し、 $s$  と  $t$  は整数を表す。 $t \geq 2$ 、 $s \geq 0$ 、 $2 \leq s+t \leq 100$  を表す。

【化 1 4】



【請求項 2 5】 側鎖エポキシ基の反応性を利用した架橋がポリアミン類又は酸無水物類による架橋である請求項 1 9 に記載の架橋体。

【請求項 2 6】 請求項 1 6 に記載のポリエーテル多元共重合体の架橋モノマー成分の反応性を利用して架橋した架橋体に、該架橋体に可溶性の電解質塩化合物を混合して得られる架橋高分子固体電解質。

\* 物、又は (1 3) 式で表される環状ポリシロキサン化合物である請求項 2 2 に記載の架橋体。

【化 1 1】

10 【請求項 2 7】 請求項 1 7 に記載のポリエーテル多元共重合体のエチレン性不飽和基の反応性を利用して架橋した架橋体に、該架橋体に可溶性の電解質塩化合物を混合して得られる架橋高分子固体電解質。

【請求項 2 8】 請求項 1 8 に記載のポリエーテル多元共重合体の反応性ケイ素基の反応性を利用して架橋した架橋体に、該架橋体に可溶性の電解質塩化合物を混合して得られる架橋高分子固体電解質。

【請求項 2 9】 請求項 1 9 に記載のポリエーテル多元共重合体の側鎖エポキシ基の反応性を利用して架橋した架橋体に、該架橋体に可溶性の電解質塩化合物を混合して得られる架橋高分子固体電解質。

【請求項 3 0】 請求項 1～4 のいずれかに記載のポリエーテル多元共重合体及び該共重合体に可溶性の電解質塩化合物の混合物を、該共重合体の架橋反応性基の反応性を利用して架橋して得られる架橋高分子固体電解質。

【請求項 3 1】 請求項 5～6 のいずれかに記載のポリエーテル多元共重合体及び該共重合体に可溶性の電解質塩化合物の混合物を、該共重合体のエチレン性不飽和基の反応性を利用して架橋して得られる架橋高分子固体電解質。

【請求項 3 2】 請求項 7～10 のいずれかに記載のポリエーテル多元共重合体及び該共重合体に可溶性の電解質塩化合物の混合物を、該共重合体の反応性ケイ素の反応性を利用して架橋して得られる架橋高分子固体電解質。

【請求項 3 3】 請求項 1 1～14 のいずれかに記載のポリエーテル多元共重合体及び該共重合体に可溶性の電解質塩化合物の混合物を、該共重合体の側鎖エポキシ基の反応性を利用して架橋して得られる架橋高分子固体電解質。

40 【請求項 3 4】 請求項 1 5 に記載のポリエーテル多元共重合体及び該共重合体に可溶性の電解質塩化合物の混合物を、該共重合体の臭素又はヨウ素の反応性を利用して架橋して得られる架橋高分子固体電解質。

【請求項 3 5】 電解質塩化合物が金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオ

ン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 $R^{19}SO_3^-$ 、 $[(R^{19}SO_2)(R^{20}SO_2)N]^-$ 、 $[(R^{19}SO_2)(R^{20}SO_2)(R^{21}SO_2)C]^-$ 、及び  $[(R^{19}SO_2)(R^{20}SO_2)YC]^-$  から選ばれた陰イオンとからなる化合物である請求項26～34のいずれかに記載の架橋高分子固体電解質。但し、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、及びYは電子吸引性基である。

【請求項 36】  $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、及び  $R^{21}$  は各々独立して炭素数が 1 から 6 迄のパフルオロアルキル基又はパーフルオロアリール基であり、Y がニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシ基、又はシアノ基である請求項 35 に記載の架橋高分子固体電解質。

【請求項 37】 金属陽イオンが Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca、及び Ba から選ばれた金属の陽イオンである請求項 35 又は 36 に記載の架橋高分子固体電解質。

【請求項 38】 金属陽イオンが遷移金属の陽イオンである請求項 35 又は 36 に記載の架橋高分子固体電解質

【請求項 39】 金属陽イオンが Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、及び Ag から選ばれた金属の陽イオンである請求項 35 又は 36 に記載の架橋高分子固体電解質

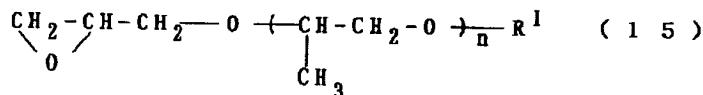
【請求項 40】 電解質塩化合物とポリエーテル多元共重合体の配合割合がモル比（電解質塩化合物のモル数）／（ポリエーテル多元共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）の値が 0.0001～5 である請求項 26～39 のいずれかに記載の架橋高分子固体電解質。

【請求項41】 請求項26～40のいずれかに記載の架橋高分子固体電解質を用いた電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は架橋が可能なポリエーテル多元共重合体に関し、更には該共重合体の架橋体および架橋された高分子固体電解質であって、特に電池、キャパシター、センサー等の電気化学デバイス用材料、ゴムやプラスチック等の帯電防止剤として好適な架\*



【0005】但し、(15)式のR'は炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~8のアルケニル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基および炭素数7~12のアラルキル基より選ばれる基であり、側鎖部分となるオキシプロピレン単位の重合度nが1~12である。すなわち本発明は、繰返し構造単位が(1)式の成分5~94モル%、(2)式の成分94~5モル%、及び架橋成分として(3)式の成分0.001~15モル%からなる多元共重合体であつ

\* 橋高分子固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来の、電池、キャパシター、センサーなどの電気化学デバイスを構成する電解質は、イオン伝導性の点から溶液またはペースト状のものが用いられているが、液漏れによる機器の損傷の恐れがあること、また電解液を含浸させるセパレーターを必要とするので、デバイスの超小型化、薄型化に限界があることなどの問題点が指摘されている。

これに対し無機結晶性物質、無機ガラス、有機高分子系物質などの固体電解質が提案されている。有機高分子系物質は一般に加工性、成形性に優れ、得られる固体電解質が柔軟性、曲げ加工性を有し、応用されるデバイスの設計の自由度が高くなることなどの点からその開発が期待されている。しかしながら、イオン伝導性の面では他の材質より劣っているのが現状である。たとえばエビクロルヒドリン系ゴムと低分子量のポリエチレングリコール誘導体の混合物に特定のアルカリ金属塩を含有させて高分子固体電解質に応用する試みが本出願人を含む特開平2-235957号公報に提案されているが、実用的に十分な伝導度の値は得られていない。また、特開平3-47833号公報及び特開平4-68064号公報記載の高分子化合物を架橋した高分子固体電解質は、実用温度範囲で比較的良好なイオン伝導性を示すが、機械的特性、イオン伝導性ともにより優れたものが求められている。

【0003】

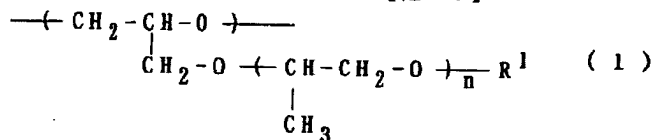
【課題を解決するための手段】本発明者らは、下記(15)式のオリゴプロピレンオキシド基を有するグリシジルエーテルとエチレンオキシドに、更に架橋が可能なオキシラン化合物を組み合わせた多元共重合体を用いると、架橋する前又は後に電解質塩化合物を配合することによって、イオン伝導性に優れ、かつ高温下でも塑性変形又は流動性のない固体電解質が得られることを見いだしたものである。

【0004】

【化 1 5】

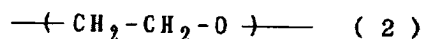
て、(1)式のR<sup>1</sup>は炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基および炭素数7～12のアラルキル基より選ばれる基であり、側鎖部分となるオキシプロピレン単位の重合度 nが1～12であり、(3)式の置換基R<sup>2</sup>はエチレン性不飽和基を含有する置換基又は反応性ケイ素基を含有する置換基又はハロゲン原子を含有する置換基又はR<sup>3</sup>が炭素、酸素、及び水素原子から選ばれた原子から成る有機残基である

(4) 式で表される末端にエポキシ基を含有する置換基であり、重量平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ の範囲内であるポリエーテル多元共重合体であり、更には該共重合体の反応性を利用して架橋した架橋体、該共重合体の反応性を利用して架橋した架橋体に該架橋体に可溶性の電解質塩化合物を混合して得られる架橋高分子固体電解質、該\*



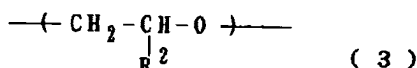
【0007】

【化17】



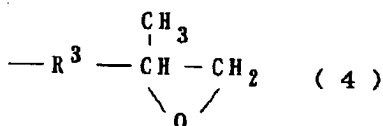
【0008】

【化18】



【0009】

【化19】



【0010】本発明において用いられるポリエーテル多元共重合体（以下これらをポリエーテル共重合体と略称する）を得るための重合法はエチレンオキシド部分の開環反応により共重合体を得る重合法であり、本出願人の特開昭63-154736号公報及び特開昭62-169823号公報に記載されている。即ち、開環重合用触媒として有機アルミニウムを主体とする触媒系、有機亜鉛を主体とする触媒系、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系などを用いて、上記（1）式、（2）式に対応するモノマー、及び（3）式に対応する架橋反応性モノマーを溶媒の存在下又は不存在下、反応温度 $10 \sim 80^\circ\text{C}$ 、攪拌下で反応させることによって得られる。なかでも、両末端にのみエポキシ基を有するオキシラン化合物を用いる場合には、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒を用いると置換基即ちメチル基を含まないエポキシ基のみが重合反応に使われ、メチル基を有するエポキシ基は全く反応せずにポリマー中に残る。重合度、あるいは作られる共重合体の性質などの点から、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系が特に好ましい。

【0011】本発明で架橋体の原料となるポリエーテル共重合体は、モノマー成分として、（1）式の成分が $5 \sim 94$ モル%、（2）式の成分が $94 \sim 5$ モル%、及び

\* 共重合体と該共重合体に可溶性の電解質塩化合物との混合物を該共重合体の反応性を利用して架橋して得られる架橋体からなる架橋高分子固体電解質、及び該架橋高分子固体電解質を用いた電池である。

【0006】

【化16】

架橋モノマー成分として（3）式の成分が $0.001 \sim 15$ モル%のものが用いられる。（1）式の成分 $5 \sim 80$ モル%、（2）式の成分 $93 \sim 18$ モル%及び（3）式の成分 $0.01 \sim 10$ モル%がより好ましく、（1）式の成分 $5 \sim 58$ モル%、（2）式の成分 $93 \sim 40$ モル%及び（3）式の成分 $0.01 \sim 10$ モル%が更に好ましい。（3）式の成分となるモノマーとしては、エチレン性不飽和基を含有するオキシラン化合物又は反応性ケイ素基を含有するオキシラン化合物又はハロゲン原子を有する置換基を含有するオキシラン化合物又は両末端にエポキシ基を含有するオキシラン化合物が用いられる。（2）式の成分が $94$ モル%を越えるとガラス転移温度の上昇とオキシエチレン鎖の結晶化を招き、結果的に固体電解質のイオン伝導性を著しく悪化させることとなる。一般にポリエチレンオキシドの結晶性を低下させることによりイオン伝導性が向上することは知られているが、本発明のポリエーテル共重合体の場合はイオン伝導性の向上効果は格段に大きいことがわかった。一方、架橋モノマー成分のモル比が $15$ モル%より大になると成形できなくなる。本発明のポリエーテル共重合体はブロック共重合、ランダム共重合何れの共重合タイプでも良いがランダム共重合体の方がよりポリエチレンオキシドの結晶性を低下させる効果が大きいので好ましい。またポリエーテル共重合体の分子量は、加工性、成形性、機械的強度、柔軟性を得るためには重量平均分子量 $10^3 \sim 10^7$ の範囲内、好ましくは $10^4 \sim 5 \times 10^6$ の範囲内のものが適する。更に好ましくは $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ の範囲内のものが良い。重量平均分子量が $10^3$ より小さいと、機械的強度を維持するため、また、高温での流動を防ぐために架橋密度を高くする必要が生じ、得られた電解質のイオン伝導性が低下する。また $10^7$ を越えると加工性、成形性に問題を生ずる。

【0012】〔（1）式の成分〕（1）式の側鎖部分のオキシプロピレン単位の重合度 $n$ は $1 \sim 12$ が好ましく、 $12$ を越えると得られた固体電解質のイオン伝導性が低下し好ましくない。

【0013】〔（3）式の成分〕エチレン性不飽和基を含有するオキシラン化合物としては、アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテ

20

30

40

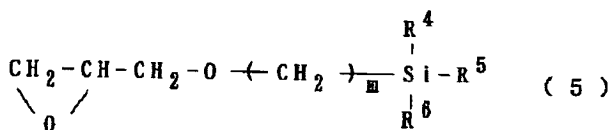
50

ル、 $\alpha$ -テルピニルグリシジルエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アリルフェニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5-シクロオクテン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジル、クロトン酸グリシジル、グリシジル-4-ヘキセノエート、1~12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールグリシジルエーテルアクリレート、1~12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールグリシジルエーテルメタクリレート、1~12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールアリルグリシジルエーテルが用いられる。好ましくは、アリルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルがある。

【0014】反応性ケイ素基を含有するオキシラン化合物は好ましくは(5)~(7)式から選ばれる。

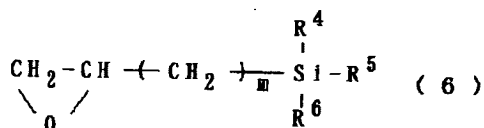
【0015】

【化20】



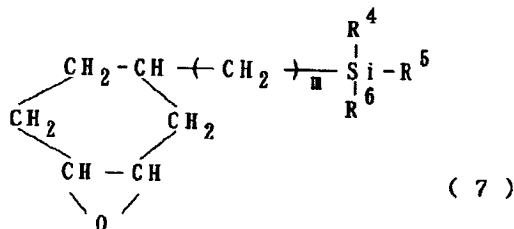
【0016】

【化21】

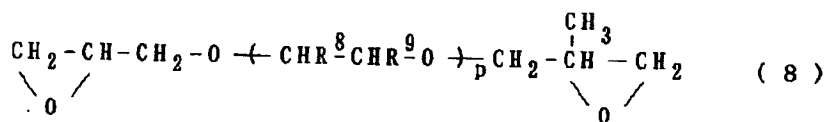


【0017】

【化22】



【0018】(5)式、(6)式及び(7)式において\*



【0021】

\*  $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は各々同一であっても、異なっても

よいが、少なくとも一個がアルコキシ基であり、残りがアルキル基である。mは1~6の整数を表す。更に好ましい例を挙げると、(5)式で表されるモノマーには、1-グリシドキシメチルトリメトキシシラン、1-グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、4-グリシドキシブチルメチルジメトキシシラン、4-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、6-グリシドキシヘキシルメチルジメトキシシラン、6-グリシドキシヘキシルトリメトキシシランなどが挙げられ、(6)式で表されるモノマーには、3-(1,2-エポキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-(1,2-エポキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(1,2-エポキシ)プロピルジメチルメトキシシラン、4-(1,2-エポキシ)ブチルトリメトキシシラン、4-(1,2-エポキシ)ブチルメチルジメトキシシラン、5-(1,2-エポキシ)ペンチルトリメトキシシラン、5-(1,2-エポキシ)ペンチルメチルジメトキシシラン、6-(1,2-エポキシ)ヘキシルトリメトキシシラン、6-(1,2-エポキシ)ヘキシルメチルジメトキシシランなどが挙げられ、

(7)式で表されるモノマーには、1-(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、1-(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルメチルジメトキシシラン、4-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、4-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。上記の更に好ましい例の中で、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、4-(1,2-エポキシ)ブチルトリメトキシシラン、5-(1,2-エポキシ)ペンチルトリメトキシシラン、及び2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランが特に好ましい。

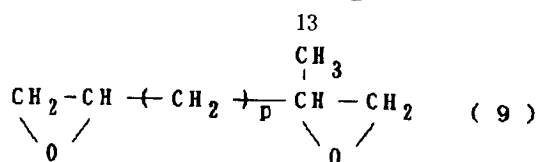
【0019】両末端にエポキシ基を含有するオキシラン化合物は好ましくは(8)~(10)式から選ばれる。

【0020】

【化23】

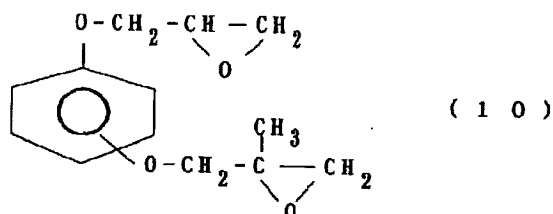
【化24】





【 0 0 2 2 】

【化 2 5】



【0023】上記(8)式においてR<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は水素原子又はメチル基であり、(8)及び(9)式のpは0～12の整数を表す。更に好ましくは(8)式で表されるモノマーには、2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、エチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、及びジエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルなどが挙げられ、(9)式で表されるモノマーには、2-メチル-1,2,3,4-ジエポキシブタン、2-メチル-1,2,4,5-ジエポキシペンタン、及び2-メチル-1,2,5,6-ジエポキシヘキサンなどが挙げられ、(10)式で表されるモノマーには、ヒドロキノン-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、及びカテコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルなどが挙げられる。上記の更に好ましいモノマーの中でも2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、及びエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルが特に好ましい。ハロゲン原子を有する置換基を含有するオキシラン化合物は好ましくはエピブROMヒドリン又はエピヨードヒドリンである。

【0024】〔架橋〕本発明において用いられるエチレン性不飽和基を有する共重合体の架橋方法としては、有機過酸化化物、アゾ化合物等から選ばれるラジカル開始剤、紫外線、電子線等の活性エネルギー線が用いられる。更には、水素化ケイ素を有する架橋剤を用いる事もできる。

【0025】有機過酸化物としては、ケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル等、通常架橋用途に使用されているものが用いられ、これらを列挙すれば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタ

[illegible]

【0026】アゾ化合物としてはアゾニトリル化合物、アゾアミド化合物、アゾアミジン化合物等、通常架橋用途に使用されているものが用いられ、これらを列挙すれば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-プロペニル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1H-1,3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)ジハイドレート、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジメチル、2,2'-アゾビスイソブチレート、4,4'-アゾビス(4-シアノ

吉草酸)、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等が挙げられる。その添加量はアゾ化合物の種類により異なるが、通常、組成物全体の0.1~10重量%の範囲内である。

【0027】紫外線等の活性エネルギー線照射による架橋に適するモノマーはアクリル酸グリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジルエーテル、ケイ皮酸グリシジルエーテルが特に好ましい。また、増感助剤としてジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-10 イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン等のアセトフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アルキル化ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロイド等のベンゾフェノン類、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、アジドピレン、3-スルホニルアジド安息香酸、4-スルホニルアジド安息香酸、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン-2,2'-ジスルホン酸(ナトリウム塩)、p-アジドベンズアルデヒド、p-アジドアセトフェノン、p-アジドベンゾイン酸、p-アジドベンザルアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトン、4,4'-ジアジドカルボン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)アセトン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、1,3-ビス(4'-アジド\* 40

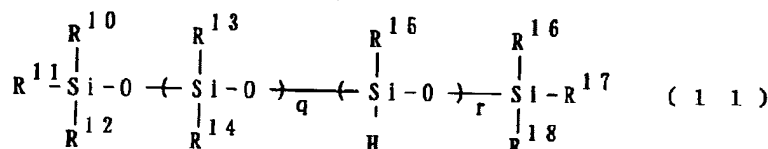
\*ベンザル)-2-プロパノン-2'-スルホン酸、1,3-ビス(4'-アジドシンナリデン)-2-プロパノン等のアジド類等を任意に用いることができる。

【0028】紫外線架橋反応の架橋助剤としてエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、オリゴプロピレングリコールジアクリレート、オリゴプロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-グリセロールジメタクリレート、1,1,1-トリメチロールプロパンジメタクリレート、1,1,1-トリメチロールエタンジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、1,2,6-ヘキサントリアクリレート、ソルビトールペンタメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミドジビニルベンゼン、ビニルメタクリレート、ビニルクロトネート、ビニルアクリレート、ビニルアセチレン、トリビニルベンゼン、トリアリルシアニルスルフィド、ジビニルエーテル、ジビニルスルホエーテル、ジアリルフタレート、グリセロールトリビニルエーテル、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、エチレングリコールアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、マレイミド、フェニルマレイミド、p-キノンジオキシム、無水マレイン酸、イタコン酸、等を任意に用いることができる。

【0029】エチレン性不飽和基を架橋する水素化ケイ素を有する架橋剤としては、少なくとも2個の水素化ケイ素を有する化合物が用いられる。特にポリシロキサン化合物またはポリシラン化合物が良い。ポリシロキサン化合物としては(11)式もしくは(12)式で表される線状ポリシロキサン化合物、又は(13)式で表される環状ポリシロキサン化合物がある。

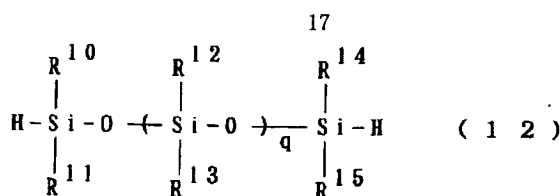
【0030】

【化26】



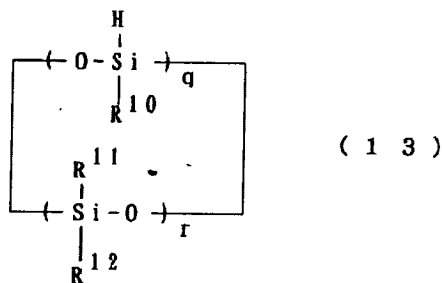
【0031】

【化27】



【0032】

【化28】

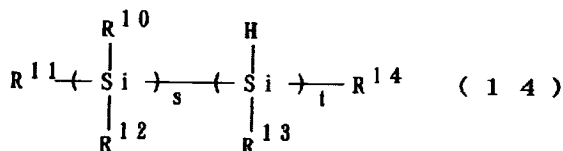


【0033】但し、(11)～(13)式に於いて $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ および $\text{R}^{18}$ は水素原子または炭素数1～12のアルキル基もしくはアルコキシ基を表し、 $q$ と $r$ は整数を表す。(11)及び(13)式に於いて $r \geq 2$ 、 $q \geq 0$ 、 $2 \leq r+q \leq 300$ である。

(12)式に於いて $0 \leq q \leq 300$ である。アルキル基としては、メチル基、エチル基などの低級アルキル基が好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基が好ましい。シラン化合物としては(14)式で表される線状シラン化合物が用いられる。但し、(14)式に於いて $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 及び $\text{R}^{14}$ は水素原子または炭素数1～12のアルキル基もしくはアルコキシ基を表し、 $s$ と $t$ は整数を表す。こ

【0034】

【化29】



【0035】ヒドロシリル化反応の触媒の例としては、パラジウム、白金などの遷移金属あるいはそれらの化合物、錯体が挙げられる。また、過酸化物、アミン、ホスフィンも用いられる。最も一般的な触媒はジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)、塩化白金酸が挙げられる。

【0036】反応性ケイ素基含有の共重合体の架橋方法としては、反応性ケイ素基と水との反応によって架橋できるが、反応性を高めるには、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ジブチルスズアセチルアセトナート

18

ト等のスズ化合物、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン化合物、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート等のアルミニウム化合物などの有機金属化合物、あるいは、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、グアニン、ジフェニルグアニン等のアミン系化合物などを触媒として用いても良い。

【0037】側鎖のエポキシ基含有の共重合体の架橋方法としてはポリアミン類、酸無水物類などが用いられる。ポリアミン類としては、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス-アミノプロピルピペラジン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、イソフタル酸ジヒドライドなどの脂肪族ポリアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、2,4-トルイレンジアミン、m-トルイレンジアミン、o-トルイレンジアミン、キシリレンジアミンなどの芳香族ポリアミン等が挙げられる。その添加量はポリアミンの種類により異なるが、通常、組成物全体の0.1～10重量%の範囲である。酸無水物類としては、無水マレイン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水クロレンジック酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラメチレン無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。その添加量は酸無水物の種類により異なるが、通常、組成物全体の0.1～10重量%の範囲である。これらの架橋には促進剤を用いても良く、ポリアミン類の架橋反応にはフェノール、クレゾール、レゾルシン、ピロガロール、ノニルフェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどがあり、酸無水物類の架橋反応にはベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-(ジメチルアミノエチル)フェノール、ジメチルアニリン、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどがある。その添加量は促進剤により異なるが、通常、架橋剤の0.1～10重量%の範囲である。ハロゲン原子(例えば、臭素又はヨウ素)を含有する置換基を有する共重合体の架橋方法としては、ポリアミン類、メルカプトイミダゾリン類、メルカプトピリミジン類、チオウレア類、ポリメルカプタン類等の架橋剤が用いられる。その添加量は架橋剤の種類により異なるが、

通常、組成物全体の0.1～10重量%の範囲である。

【0038】〔高分子固体電解質〕本発明において用いられる電解質塩化合物としては、本発明のポリエーテル共重合体又は該共重合体の架橋体に可溶のものならば何でもよいが、本発明においては以下に挙げるものが好ましく用いられる。即ち、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 $R^{19}SO_3^-$ 、 $[(R^{19}SO_2)(R^{20}SO_2)N]^-$ 、 $[(R^{19}SO_2)(R^{20}SO_2)(R^{21}SO_2)C]^-$ 、及び $[(R^{19}SO_2)(R^{20}SO_2)YC]^-$ から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。但し、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、及びYは電子吸引性基である。更に好ましくは $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、及び $R^{21}$ は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリアル基であり、Yはニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシ基、又はシアノ基である。 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、及び $R^{21}$ は各々同一であっても、異なってもよい。金属陽イオンとしては遷移金属の陽イオンを用いる事ができる。好ましくはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びAg金属から選ばれた金属の陽イオンが用いられる。又、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びBa金属から選ばれた金属の陽イオンを用いても好ましい結果が得られる。電解質塩化合物として前述の化合物を2種類以上併用することは自由である。

【0039】本発明において、上記可溶性電解質塩化合物の使用量はポリエーテル共重合体の主鎖及び側鎖を含めたエーテルの酸素原子の総モル数に対する割合、即ちモル比（電解質塩化合物のモル数）／（ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）の値が0.0001～5、好ましくは0.001～0.5の範囲がよい。この値が5を越えると加工性、成形性及び得られた固体電解質の機械的強度や柔軟性が低下し、さらにイオン伝導性も低下する。

【0040】本発明のポリエーテル共重合体、その架橋体、それ等から得られる架橋高分子固体電解質を使用する際に難燃性が必要な場合には、通常用いられる方法を採用できる。即ち臭素化エポキシ化合物、テトラプロムビスフェノールA、塩素化パラフィン等のハロゲン化合物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、リン酸エステル、ポリリン酸塩、及びホウ酸亜鉛から選択して有効量を添加する。

【0041】

【発明の実施の形態】本発明の架橋高分子固体電解質の製造方法は特に制約はないが、通常ポリエーテル共重合体とこれに可溶性電解質塩化合物を機械的に混合するか、或いは溶剤に溶解させて混合した後、溶剤を除去し、架橋するか又はポリエーテル共重合体を架橋した後これに可溶性電解質塩化合物を機械的に混合するか、或いは溶剤に溶解させて混合した後、溶剤を除去する方法によって製造される。機械的に混合する手段としては、各種ニーダー類、オープンロール、押出機などを任意に使用できる。溶剤を使用して製造する場合は各種極性溶媒、例えばテトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が単独、或いは混合して用いられる。溶液の濃度は特に制限はないが1～50重量%が好ましい。エチレン性不飽和基を有する共重合体をラジカル開始剤を利用して架橋する場合10℃～200℃の温度条件下1分～20時間で架橋反応が終了する。また、紫外線等のエネルギー線を利用する場合、一般には増感剤が用いられる。通常、10℃～150℃の温度条件下0.1秒～1時間で架橋反応が終了する。水素化ケイ素を有する架橋剤では10℃～180℃の温度条件下10分～10時間で架橋反応が終了する。反応性ケイ素基を有する共重合体の架橋反応に用いられる水の量は、雰囲気中の湿気によっても容易に起こるので特に制限されない。短時間冷水又は温水浴に通すか、又はスチーム雰囲気にさらす事で架橋する事もできる。エポキシ基を有する共重合体の架橋反応にポリアミン又は酸無水物を利用した場合、10～200℃の温度の条件下10分～20時間で架橋反応が終了する。

【0042】本発明で示された共重合体および該共重合体の架橋体は架橋高分子固体電解質として有用な前駆体となる。本発明の架橋高分子固体電解質は機械的強度と柔軟性に優れており、その性質を利用して大面積薄膜形状の固体電解質が容易に得られる。例えば本発明の架橋高分子固体電解質を用いた電池の作製が可能である。この場合、正極材料としてはリチウム-マンガン複合酸化物、コバルト酸リチウム、五酸化バナジウム、ポリアセン、ポリピレン、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリピロール、ポリフラン、ポリアズレン等がある。負極材料としてはリチウムがグラファイトあるいはカーボンの層間に吸蔵された層間化合物、リチウム金属、リチウム-鉛合金等がある。実施例27に電池の一例を示す。また高いイオン伝導性を利用してアルカリ金属イオン、Cuイオン、Caイオン、及びMgイオン等の陽イオンのイオン電極の隔膜としての利用も考えられる。

【0043】

【実施例】

50 (モノマー合成例) ジプロピレングリコールモノメチル

エーテル500g (3.4モル)、エピクロロヒドリン937g (10.1モル) 及びトリエチルベンジルアンモニウムクロライド7.6g ( $3.4 \times 10^{-2}$ モル) を還流冷却器、温度計及び攪拌機を備えたフラスコに入れ、45℃で加熱攪拌しながら48%苛性ソーダ水溶液337g (4.1モル) を1時間で滴下した。滴下終了後同温度で6時間反応を行った。冷却後、塩化メチレンで抽出を行った後、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下で蒸留精製して目的物であるジプロピレングリコールグリシジルメチルエーテル 345g (収率50%) を得た。得られた生成物は<sup>1</sup>H NMRによりその構造を確認した。得られたモノマーの沸点は1mmHgで89℃、屈折率( $n_D^{30}$ )は1.4288であった。このモノマーは実施例1および実施例2に用いた。

(触媒の製造例) 攪拌機、温度計及び蒸留装置を備えた3つ口フラスコにトリブチル錫クロライド10g及びトリブチルホスフェート35gを入れ、窒素気流下に攪拌しながら250℃で20分間加熱して留出物を留去させ残留物として固体状の縮合物質を得た。以後これを重合用触媒として使用した。

【0044】元素分析及び<sup>1</sup>H NMRスペクトルによるポリエーテル共重合体のモノマー換算組成分析結果を第1表及び第3表に示した。ポリエーテル共重合体の分子量測定にはゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行い、標準ポリスチレン換算により分子量を算出した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定は株式会社島津製作所の測定装置RID-6A、昭和電工

(株)製カラムのショウデックスKD-807、KD-806、KD-806M及びKD-803、及び溶媒DMFを用いて60℃で行った。ガラス転移温度、融解熱量は理学電気(株)製示差走査熱量計DSC8230Bを用い、窒素雰囲気中、温度範囲-100~80℃、昇温速度10℃/minで測定した。導電率 $\sigma$ の測定は20℃、1mmHgで72時間真空乾燥したフィルムを白金電極ではさみ、電圧0.5V、周波数範囲5Hz~1MHzの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。固体電解質フィルムの柔軟性は25℃に於いてフィルムを180度に折り曲げた時の折損の有無により評価した。

#### 【0045】実施例1

内容量3Lのガラス製4つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として製造例の縮合物質1gと水分10ppm以下に調整したアリルグリシジルエーテル19gとジプロピレングリコールグリシジルメチルエーテル170g及び溶媒としてn-ヘキサン1000gを仕込み、エチレンオキシド200gはジプロピレングリコールグリシジルメチルエーテルの重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加した。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り出した後、常圧下40℃で24時間、更に減圧下

45℃で10時間乾燥してポリマー272gを得た。この共重合体のガラス転移点は-71℃、重量平均分子量は90万、融解熱量は35J/gであった。<sup>1</sup>H NMRスペクトルによるこの重合体のモノマー換算組成分析結果は第1表の実施例1のとおりである。

#### 【0046】実施例2~13

第1表に示すモノマーを用いて実施例1と同様の触媒および操作により共重合を行った。得られた結果は第1表に示した。

#### 10 【0047】実施例14

実施例1で得られた共重合体1g、及び架橋剤ジクミルパーオキシド0.015gをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、モル比(電解質塩化合物のモル数)/(共重合体のエーテル酸素原子の総モル数)が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、170℃、60Kgw/cm<sup>2</sup>で10分間加熱、加圧し、フィルムを得た。得られた結果は第2表に示した。

#### 20 【0048】実施例15

実施例2で得られたポリエーテル共重合体1g、及び架橋剤1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.02gをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、モル比(電解質塩化合物のモル数)/(共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、145℃、100Kgw/cm<sup>2</sup>で10分間加熱、加圧し、フィルムを得た。得られた結果は第2表に示した。

30

#### 【0049】実施例16

実施例3で得られたポリエーテル共重合体1g、及び架橋剤ベンゾイルオキシド0.015gをアセトニトリル20mlに溶解し、モル比(電解質塩化合物のモル数)/(共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が0.05となるようにリチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドのアセトニトリル溶液を混合した後、実施例14と同様の方法でフィルムを得た。得られた結果は第2表に示した。

#### 40 【0050】実施例17

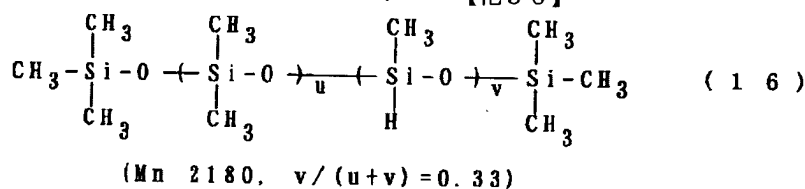
実施例4で得られたポリエーテル共重合体1g、及び架橋剤アゾビスイソブチロニトリル0.02gをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、モル比(電解質塩化合物のモル数)/(共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で、100℃で2時間放置することによって、フィルムを得た。得られた結果は第2表に示した。

50

## 【0051】実施例18

実施例5で得られたポリエーテル共重合体1g、及び増感剤2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン0.02gをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で紫外線（30mW/cm<sup>2</sup>, 360nm）を50℃で10分間照射してフィルムを得た。得られた結果は第2表に示した。

## 【0052】実施例19

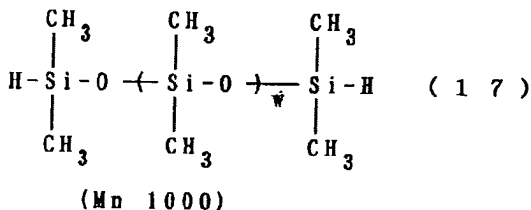


## 【0054】実施例20

実施例7で得られたポリエーテル共重合体1g、及び（17）式で示されるポリシロキサン0.2gをトルエン10mlに溶解し、これに塩化白金酸1重量%を含むイソプロピルアルコール溶液を加え、モル比（可溶性電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が0.05となるようにリチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドのトルエン溶液を混合した後、実施例14と同様の方法でフィルムを得た。得られた結果は第2表に示した。（17）式に於いてMnは数平均分子量を表す。

## 【0055】

## 【化31】



## 【0056】実施例21

実施例8で得られたポリエーテル共重合体1g、及び触媒ジブチルスズジラウレート5mgをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合し、この混合液に反応性ケイ素基含有成分に対して等量の水を加えた。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で、100℃で3時間放置することによって、フィルムを得た。得られた結果は第2表に示した。

## 【0057】実施例22

\* 実施例6で得られたポリエーテル共重合体1g、及び

（16）式で示されるポリシロキサン0.2gをトルエン10mlに溶解し、これに塩化白金酸1重量%を含むイソプロピルアルコール溶液を加え、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が0.05となるようにリチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドのトルエン溶液を混合した後、実施例14と同様の方法でフィルムを得た。得られた結果は第2表に示した。（16）式に於いてMnは数平均分子量を表す。

## 【0053】

## 【化30】

実施例9で得られたポリエーテル共重合体1gをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合し、この混合液に反応性ケイ素基含有成分に対して3倍モル量の水を加えた。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、160℃、20Kgw/cm<sup>2</sup>で10分間加熱、加圧し、フィルムを得た。得られた結果は第2表に示した。

## 【0058】実施例23

実施例10で得られたポリエーテル共重合体1g、触媒ジブチルスズジラウレート5mgをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、水10μlを加えて15分間攪拌を行った。常圧下で溶媒を除去した後、60℃で10時間乾燥して架橋体を得た。得られた架橋体を過塩素酸リチウム100mgを含むテトラヒドロフラン溶液5mlに20時間含浸させた後、170℃、80Kgw/cm<sup>2</sup>で10分間加熱、加圧し、フィルムを得た。得られた結果は第2表に示した。

## 【0059】実施例24

実施例11で得られたポリエーテル共重合体1g、及び無水マレイン酸150mgをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、モル比（可溶性電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、160℃、20Kgw/cm<sup>2</sup>で1時間加熱、加圧し、フィルムを得た。得られた結果は第2表に示した。

## 【0060】実施例25

実施例12で得られたポリエーテル共重合体1g、及び

ジエチレントリアミン50mgをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、モル比（可溶性電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で、100℃で10時間放置することによって、フィルムを得た。得られた結果は第2表に示した。

【0061】実施例26

\*実施例10で得られた共重合体1g、及びジエチレントリアミン50mgをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、40℃で2時間反応を行った。減圧下で溶媒を除去した後、60℃で6時間乾燥して架橋体を得た。得られた架橋体を過塩素酸リチウム100mgを含むテトラヒドロフラン溶液5mlに20時間含浸させた後、160℃、100Kgw/cm<sup>2</sup>で10分間加熱、加圧し、フィルムを得た。得られた結果は第2表に示した。

【0062】

\*10 【表1】

第1表 共重合体

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
仕込みモノマー (モル%)							
エチレンオキシド	82	91	82	60	75	50	91
アリルグリシジルエーテル	3	3	3	3	5	3	1
メタクリル酸グリシジル							
(1) 式のモノマー	15	6	15	37	20	47	8
(1) 式側鎖部分のオキシプロピレン単位							
重合度 n	2	2	2	1	3	2	1
置換基 R <sup>1</sup>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
生成共重合体の組成 (モル%)							
エチレンオキシド	83	91	83	61	78	52	91
アリルグリシジルエーテル	3	3	3	3	4	3	1
メタクリル酸グリシジル							
(1) 式のモノマー	14	6	14	36	18	45	8
共重合体の重量平均分子量	90万	190万	69万	58万	33万	20万	106万
共重合体のガラス転移温度 (°C)	-71	-69	-70	-71	-72	-74	-69
共重合体の融解熱量 (J/g)	35	67	30	18	30	0	10

【表2】



【0064】  
【表3】

第1表 (つづき) 共重合体

仕込みモノマー (モル%)	実施例									
	8	9	10	11	12	13				
エチレンオキシド	90	82	70	82	75	68				
3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン	0.1	0.05								
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン			0.03							
2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル				8	8					
ジエチレングリコール2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル										
(1) 式のモノマー						8				
(1) 式側鎖部分のオキシプロピレン単位	9.9	17.95	29.97	10	17	24				
重合度 $\bar{n}$										
置換基 R'	2	2	2	2	2	2				
生成共重合体の組成 (モル%)	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>				
エチレンオキシド	90.9	83	73	84	77	70				
3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン	0.1	0.05								
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン			0.03							
2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル				6	7					
ジエチレングリコール2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル										
(1) 式のモノマー						7				
共重合体の重量平均分子量	9.0	16.95	26.97	10	16	23				
共重合体のガラス転移温度 (°C)	280万	140万	102万	40万	32万	22万				
共重合体の融解熱量 (J/g)	-68	-69	-70	-69	-70	-72				
	75	57	34	41	32	23				

第2表 高分子固体電解質

	実施例									
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
用いた共重合体	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
固体電解質フィルムの柔軟性	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず
固体電解質フィルムの導電率 (S/cm)										
35℃	7.2X10 <sup>-5</sup>	4.1X10 <sup>-5</sup>	6.3X10 <sup>-5</sup>	8.8X10 <sup>-5</sup>	5.2X10 <sup>-5</sup>	9.1X10 <sup>-5</sup>	4.2X10 <sup>-5</sup>	3.7X10 <sup>-5</sup>	6.9X10 <sup>-5</sup>	7.6X10 <sup>-5</sup>
65℃	4.1X10 <sup>-4</sup>	2.2X10 <sup>-4</sup>	3.3X10 <sup>-4</sup>	5.4X10 <sup>-4</sup>	2.6X10 <sup>-4</sup>	5.9X10 <sup>-4</sup>	2.3X10 <sup>-4</sup>	1.8X10 <sup>-4</sup>	3.4X10 <sup>-4</sup>	4.5X10 <sup>-4</sup>

【0065】  
【表4】

第2表 (つづき) 高分子固体電解質

	実施例									
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
用いた共重合体	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
固体電解質フィルムの柔軟性	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず
固体電解質フィルムの導電率 (S/cm)										
35℃	3.7X10 <sup>-5</sup>	6.9X10 <sup>-5</sup>	7.6X10 <sup>-5</sup>	5.2X10 <sup>-5</sup>	6.7X10 <sup>-5</sup>	6.8X10 <sup>-5</sup>	3.7X10 <sup>-5</sup>	6.9X10 <sup>-5</sup>	7.6X10 <sup>-5</sup>	5.2X10 <sup>-5</sup>
65℃	1.8X10 <sup>-4</sup>	3.4X10 <sup>-4</sup>	4.5X10 <sup>-4</sup>	2.6X10 <sup>-4</sup>	3.2X10 <sup>-4</sup>	3.3X10 <sup>-4</sup>	1.8X10 <sup>-4</sup>	3.4X10 <sup>-4</sup>	4.5X10 <sup>-4</sup>	2.6X10 <sup>-4</sup>

\* 【0066】 比較例1～4

実施例1と同様の方法で得られた第3表に示すポリエーテル共重合体を用いた。比較例1は、架橋剤を無添加にした以外は実施例14と同様の方法でフィルムの成形を行った。比較例2は実施例15と同様の方法でフィルム成形を行った。比較例3は実施例21と同様の方法でフィルム成形を行った。比較例4は実施例24と同様の方法でフィルム成形を行った。得られた結果は第3表に示した。

【0067】 本発明のポリエーテル共重合体から得られる架橋高分子固体電解質のイオン導電性及び機械的特性が優れていることは比較例と対比して明らかである。

【0068】

【表5】

第3表 共重合体および高分子固体電解質

	比較例			
	1	2	3	4
生成共重合体の組成 (モル%)				
エチレンオキシド	85	97	65	60
アクリルグリシジルエーテル		3		
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン			25	
2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-				30
2'-メチルプロピルエーテル				
(1) 式の構造単位	15		10	10
(1) 式側鎖部分のオキシプロピレン単位				
重合度 n	3	2	2	2
置換基 R'	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
共重合体の重量平均分子量	78万	98万	溶媒に不溶	溶媒に不溶
共重合体のガラス転移温度 (°C)	-70	-62	測定できず	測定できず
共重合体の融解熱量 (J/g)	45	157	測定できず	測定できず
固体電解質フィルム形成の柔軟性	折損せず	折損せず	フィルム形成不能	フィルム形成不能
固体電解質フィルムの導電率 (S/cm)				
35°C	7.5×10 <sup>-5</sup>	2.8×10 <sup>-6</sup>	測定できず	測定できず
65°C	塑性変形のため測定困難	9.8×10 <sup>-6</sup>	測定できず	測定できず

## 【0069】実施例27

電解質として実施例14で得られた架橋高分子固体電解質、負極としてリチウム金属箔、及び正極としてコバルト酸リチウム (LiCoO<sub>2</sub>) を用いて二次電池を構成した。架橋高分子固体電解質のサイズは 10 mm X 10 mm X 1 mm である。リチウム箔のサイズは 10 mm X 10 mm X 0.1 mm である。コバルト酸リチウムは所定量の炭酸リチウム及び炭酸コバルト粉体を混合した後 900°C で5時間焼成する事により調製した。次にこれを粉砕し、得られたコバルト酸リチウム 85 重量部に対してアセチレンブラック 12 重量部と実施例14で得られた架橋高分子固体電解質 3 重量部を加え乳鉢で混合した後、これを 300 Kg/cm<sup>2</sup> の圧力で 10 mm X 10 mm X 2 mm にプレス

成形して電池の正極とした。実施例14で得られた架橋高分子固体電解質をリチウム金属箔とコバルト酸リチウム板ではさみ、界面が密着するように 10 Kg/cm<sup>2</sup> の圧力をかけながら電池の充放電特性を調べた。初期の端子電圧 3.2 V での放電電流は 0.4 mA/cm<sup>2</sup> であり、0.3 mA/cm<sup>2</sup> で充電可能であった。本実施例の電池は容易に薄いものに作製できるので、軽量でしかも大容量の電池になる。

## 【0070】

【発明の効果】本発明の架橋高分子固体電解質は加工性、成形性、機械的強度、柔軟性や耐熱性などに優れており、かつそのイオン伝導性は著しく改善されている。したがって固体電池をはじめ、大容量コンデンサー、表

示素子、例えばエレクトロクロミックディスプレイなど  
電子機器への応用、及びゴムやプラスチック等の帯電防\*

\* 止剤としての応用が期待される。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H01M 8/02

識別記号

F I

H01M 8/02

P